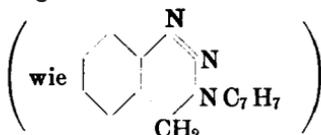


Auch die ringförmigen Diazoamidverbindungen



zeigen übrigens nach Busch's interessanten Beobachtungen Diazoamidocharakter¹⁾.

Damit glaube ich die wesentlich neue Thatsache, welche sich in den jüngsten²⁾ Diazoarbeiten des Hrn. H. findet, hinreichend besprochen zu haben. Alles Uebrige lasse ich — meiner früheren Erklärung gemäss — vorläufig auf sich beruhen. Die ringförmigen Diazokörper habe ich nur auf ausdrückliches »Verlangen« von Hrn. H. erörtert³⁾.

Meinen Assistenten, den HH. Dr. Meimberg und Böcking, danke ich herzlich.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

176. Eug. Bamberger: Isomerieerscheinungen auf dem Gebiet der Azokörper.

[XX. Mittheil. über Diazokörper.]

(Eingeg. am 8. April.)

Die Frage, ob sich die eigenartigen Isomeriebeziehungen der Diazo- und Isodiazohydrate auch bei anderen Körperklassen wiederfinden — insbesondere, ob sie bei der Umwandlung in Derivate verschiedener Art (Azofarbstoffe, Diazoamidverbindungen . . .) erhalten bleiben, ist für die Beurtheilung jenes Isomerieverhältnisses von Wichtigkeit.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 122.

²⁾ Diese Berichte 28, 243.

³⁾ Vielleicht erklären sich die erheblichen Unterschiede zwischen Diazosulfiden und Azimiden einerseits und Diazooxyden andererseits (Jacobson, Lieb. Ann. 277, 212) durch verschiedenartige Constitution $\text{R} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{N}$,

$\text{R} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{N}$, $\text{R} \begin{array}{c} \text{N} : \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$; ich bin übrigens im Anschluss an meine Naphtylen-

diazooxyde mit der Untersuchung ringförmiger Diazo- resp. Isodiazoverbindungen beschäftigt und beabsichtige vor allem, die von mir entdeckte Isodiazosulfanilsäure zu studiren. Möglicherweise existiren normale und Isodiazooxyde:

$\text{R} \begin{array}{c} \text{N} : \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ und $\text{R} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{N}$.

Ich habe mich zunächst mit dem zweiten Theil dieser Frage beschäftigt. Man wird aus dem Folgenden ersehen, dass die Isomerie der beiden Diazohydrate bei den bisher untersuchten Umsetzungen verschwindet, d. h., dass aus normalen und Isoverbindungen identische Reactionsproducte entstehen. Nur in zwei Fällen ¹⁾ ist die Identitätsfrage noch nicht endgültig entschieden; die Unterschiede sind indess auch hier von so feiner Art, dass ich zu der Ansicht neige, dieselben beruhen nur auf der Anwesenheit spurenweis vorhandener Fremdkörper, welche keinen Einfluss auf den Schmelzpunkt, sondern nur auf die Farbe ausüben.

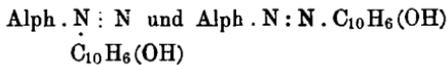
Im Uebrigen hat die vorliegende Untersuchung eine Art von Isomerie kennen gelehrt (s. den Schluss der Mittheilung), welche — zum mindesten, was die Entstehungsweise der Isomeren betrifft — meines Wissens auf dem Gebiet der Azofarbstoffe noch nicht beobachtet worden ist. Diese Isomerie kann ²⁾ von gleicher Art sein wie diejenige der Diazohydrate, ohne es sein zu müssen; man erhält ein Gemenge der isomeren Reactionsproducte sowohl aus der normalen, wie aus der Isodiazoverbindung.

I. Diazoamidoverbindungen

wurden einerseits aus normalem, andererseits aus Iso-*p*-nitrodiazobenzol dargestellt, ohne dass Isomerien beobachtet worden wären.

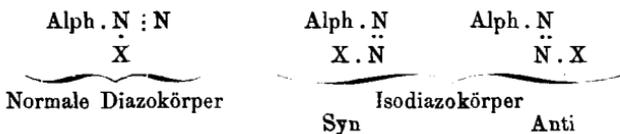
¹⁾ Die Einwirkung von Resorcin auf *n*- und *i-p*-Nitrodiazobenzol scheint verschiedene Producte zu ergeben; indess sind die Versuche noch nicht weit genug gediehen.

²⁾ Die Möglichkeit der Existenz von Azofarbstoffen dieses Isomerieverhältnisses z. B.:



ergibt sich ohne Weiteres aus meinen neulich (diese Berichte 28, 444) veröffentlichten Ansichten über die Natur der Diazo- und Isodiazokörper. Um jedes Missverständniss zu vermeiden, füge ich die (eigentlich selbstverständliche) Bemerkung hinzu, dass ich innerhalb der Isodiazoverbindungen Raumisomerie für möglich halte, obwohl bisher keine darauf hindeutenden Beobachtungen vorliegen.

Es sind also im Ganzen drei Isomeriefälle verauszusehen:



p-Nitrodiazoamidobenzol, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot NH C_6H_5$ ¹⁾

ist aus *p*-Nitrodiazobenzolchlorid und Anilin bereits von Noelting ²⁾ erhalten worden.

Ein damit identisches Product entsteht aus *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat $i. C_6H_4 \cdot \begin{matrix} NO_2 \\ \diagdown \\ N_2OH \end{matrix}$ (1 g) und Anilin (0.55 g) in absolut alkoholischer Lösung.

p-Nitrodiazoamidotoluol, $\overset{4}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{N_2} \cdot \overset{1}{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{CH_3}$,

entsteht aus *p*-Nitrodiazobenzolnitrat und *p*-Toluidin in alkoholischer, mit Natriumacetat versetzter Lösung. Es schmilzt unter Zersetzung — je nach der Schnelligkeit des Erhitzens — bei 158.5—161.5°. Beim Erkalten der nicht zu concentrirt alkoholischen Lösung krystallisirt es in dicken, kurzen, diamantglänzenden Prismen von hell granatrother Farbe und violettem Oberflächenschimmer oder aber in goldgelben, haarfeinen, seideglänzenden Nadeln, welche bisweilen zu wawellitartigen Gruppen angeordnet sind. Beide (sehr von einander verschiedene, aber gleich schmelzende) Formen sind durch geeignete

¹⁾ Für diesen und alle folgenden Diazoamidkörper werden — ohne Rücksicht auf Tautomerie — die aus der Darstellungsweise sich ergebenden Formeln benützt.

Ob und in welchem Maasse die Farbreaction der Diazoamidkörper gegenüber eisessigsauerm α -Naphtylamin auftritt, hängt (worauf ich bei dieser Gelegenheit aufmerksam machen möchte) von der Stabilität des Moleküls und diese wiederum (*ceteris paribus*) von der Gegenwart elektronegativer Radicale ab. Ich stellte z. B. Folgendes fest: Diazoamidobenzol und -toluol . . . und sonstige, nicht sehr stark negativ substituirte, aromatische Diazoamidverbindungen geben sofort in der Kälte intensive Färbung. Ebenso *p*-Bromdiazoamidobenzol, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ und Di-*p*-Bromdiazoamidobenzol, $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. Paranitrodiazoamidobenzol, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH C_6H_5$, das Homologe, $C_6H_3 \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{NO_2} \cdot \overset{1}{N_2} \cdot NH \cdot C_6H_5$ und *p*-Nitrodiazoamidomesitylen, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, geben zwar schon in der Kälte nach wenigen Secunden eine rothe Färbung, dieselbe wird aber beim Erwärmen ausserordentlich viel intensiver. Endlich Di-*p*-nitrodiazoamidobenzol, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (das Homologe, $C_6H_3 \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{NO_2} \cdot \overset{1}{N_2} \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{NO_2}$ (welches Hr. Seitz gelegentlich beschreiben wird) kuppelt etwas intensiver) zeigt in der Kälte selbst nach einstündigem Stehen keine irgend erhebliche Farbenänderung und färbt sich auch beim Kochen erst nach einigen Augenblicken intensiv.

p-Bromdiazoamidobenzol schmilzt übrigens nicht bei 90—91° (Noelting und Binder, diese Berichte 20, 3012), sondern langsam erhitzt bei 99.5 bis 100.5°, schnell erhitzt bei 102—102.5°. Hr. Noelting war so freundlich, seine früheren Angaben zu controliren und meine Beobachtung zu bestätigen.

²⁾ Diese Berichte 20, 3013.

Wahl der Krystallisationsbedingungen gegenseitig in einander überführbar; oft krystallisiren sie aus derselben Lösung (z. B. erkaltendem Ligroïn oder Alkohol) nebeneinander aus. Sie sind leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, kochendem Alkohol und kochendem Benzol, ziemlich leicht in siedendem Ligroïn, wenig in kaltem. Analyse der gelben Krystalle:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12} \cdot N_4O_2$.

Procente: N 21.88.

Gef. » » 22.04.

Aus *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat (1 g) und *p*-Toluidin (0.64 g), welche sich in alkoholischer Lösung befanden, wurde ein mit dem eben beschriebenen identisches Product erhalten.

p-Nitrodiazoamidomesitylen, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NHC_6H_2 \cdot (CH_3)_3$,

scheidet sich als gelber Niederschlag ab, wenn eine eiskalte wässrige Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (2 g) mit einer alkoholischen von Mesidin (1.2 g) und Natriumacetat (3 g) versetzt wird. Es krystallisirt aus erkaltendem Alkohol in goldgelben, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, welche — je nachdem man langsamer oder schneller erhitzt — unter Zersetzung und Bräunung bei 133° resp. 135—136° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Ligroïn, kaltem Aceton und Chloroform und warmem Eisessig. Zeigt die typischen Diazoamidoreactionen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_2$.

Procente: N 19.72.

Gef. » » 20.20.

Dieselbe Diazoamidoverbindung ging hervor aus der Wechselwirkung von *i*-*p*-Nitrodiazobenzolhydrat (4 g) und Mesidin (3.2 g), welche in absolut alkoholischer Lösung (80 ccm) bei -5° mit einander reagirten. Der nach 48 Stunden abgesaugte Krystallbrei (4.5 g) — ungereinigt bei 131—132° schmelzend — zeigte alle oben angegebenen Eigenschaften, nachdem er aus Ligroïn und dann aus Alkohol umkrystallisirt war.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_2$.

Procente: N 19.72.

Gef. » » 19.80.

p-Nitrodiphenylbuzylen, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$,

entsteht, wenn *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (4 g) in 50 ccm Wasser mit einer Lösung von Phenylhydrazin (2 g) und Natriumacetat (2.5 g) in 50procentigem Alkohol bei 0° versetzt wird. Der braune, anfangs harzige Niederschlag zeigt — nach halbstündigem Stehen abgesaugt, auf Thon gestrichen und mit Ligroïn gewaschen — den unscharfen Schmelzpunkt 85—95°. Durch wiederholte Krystallisation aus Ligroïn, dann aus Alkohol, steigt der Schmelzpunkt auf die constante Höhe

von 104.5°. Aus Ligroïn krystallisirt die Substanz in orangegelben Nadelchen, aus Alkohol aber in dunkel rothbraunen, diamant-glänzenden Nadeln mit stahlblauem Reflex. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Aether und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Ligroïn, sehr schwer in Petroläther löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid braunschwarz. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbgrüner Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}N_5O_2$.

Procente: C 56.03, H 4.28, N 27.23.

Gef. » » 55.73, » 4.41, » 27.17—27.18.

Dieselbe Substanz entsteht aus *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat. 6 g wurden in fein gepulvertem Zustand einer eisgekühlten Lösung von 4 g Phenylhydrazin in 140 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Der nach fünfständigem Stehen (bei 0°) abgeschiedene Krystallbrei (4 g) ist unmittelbar rein (Schmelzpunkt 104—105°); aus der Mutterlange ist leicht eine weitere Menge zu erhalten. Zur Darstellung empfiehlt sich, wie man sieht, die Isodiazoverbindung mehr als die normale ¹⁾.

p-Nitrodiazoamidopiperidin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N(C_5H_{10})$,

ist bereits von Wallach ²⁾ aus diazotirtem *p*-Nitranilin und Piperidin erhalten worden.

Der erste Versuch, die nämliche Substanz aus *p*-Nitroisodiazobenzol zu erhalten, ergab ein von dem Wallach'schen verschiedenes Product, welches sich sehr bald als Piperidinsalz des Isohydrats zu erkennen gab. Dasselbe zerfällt äusserst leicht in Wasser und die Diazoamidoverbindung.

2 g Isodiazohydrat wurden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 1.5 g Piperidin bei 0° versetzt. Die alsbald beginnende und sich schnell vermehrende Krystallausscheidung wurde nach 5 Stunden abgesaugt und aus ca. 40° warmem Aceton umkrystallisirt. Man erhält so citronengelbe Blättchen, welche bei 102—103° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in Wasser, Aceton, Chloroform und Alkohol, etwas weniger in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn lösen und sich durch ihr gesamtes Verhalten als *p*-Nitroisodiazosalz

¹⁾ Ich habe die Untersuchung dieser Substanz mit Rücksicht auf die Publication von Wohl (diese Berichte 26, 1587) unterlassen, welcher eine offenbar analoge Verbindung schon früher aus Diazobenzol und Phenylhydrazin erhalten hat. Mir war es nur um Constatirung der Thatsache zu thun, dass die aus normalem und Isodiazokörper zu erhaltenden Substanzen identisch sind. In der Nomenclatur bin ich dem Vorschlag von Curtius (diese Berichte 26, 1266) gefolgt.

²⁾ Ann. d. Chem. 235, 263. Ich fand den Schmelzpunkt zu 98° (Wallach 96—97°).

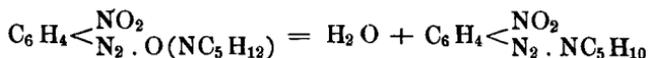
erweisen. Essigsäure fällt aus der wässrigen Lösung die freie Säure in hellgelben Blättchen vom Verpuffungspunkt 55° ¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot O(C_5H_{12}N)$.

Procente: N 22.22.

Gef. » » 22.30.

Der Uebergang des Piperidinsalzes in die Diazoamidverbindung:



vollzieht sich schon in wässriger Lösung ohne Wärmezufuhr. Bereits nach einigen Minuten tritt Trübung ein und nach kurzem Stehen scheiden sich feine Krystallblättchen der Wallach'schen Substanz in reichlicher Menge ab. Die Identität war zweifellos, sodass Analysen unterbleiben konnten.

II. Azofarbstoffe.

p-Nitrophenylazo- α -naphthylamin, $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$,

ist von Meldola aus diazotirtem *p*-Nitranilin und α -Naphthylamin erhalten worden (Beilstein's Handb. III. 1163). Ein damit identischer Farbstoff bildet sich aus *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat. 1 g ²⁾ desselben wurde bei 0° in eine Benzollösung von 0.85 g Naphthylamin eingetragen. Das nach 12stündigem Stehen abgesangte Reactionsproduct zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol den Schmp. (252°) und alle sonstigen Eigenschaften des Meldola'schen Präparats.

p-Nitrophenylazodimethylanilin, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$,

ist ebenfalls von Meldola (Beilstein III. 1135) aus normalem Diazosalz erhalten worden. Auch hier resultirt bei Anwendung des Isodiazohydrats dasselbe Product. 2 g wurden in 50 ccm Benzol eingetragen, in welchem sich 1.5 g Dimethylanilin befanden.

Die sich allmählich ausscheidenden violettbraunen Nadelchen schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in Uebereinstimmung mit den vorliegenden Angaben bei 229 — 230° . Auch im Uebrigen ist kein Unterschied erkennbar ³⁾.

¹⁾ Bei raschem Erhitzen 56.5° . Das aus dem Natriumsalz gefällte Isohydrat schmolz stets einen Grad niedriger.

²⁾ Es wurde hier und bei allen vorigen und folgenden Versuchen in fein gepulvertem Zustande angewandt. Sämmtliche Versuche wurden bei 0° durchgeführt. Arbeitet man in Benzollösung, so wird sich die Bildung von Di-phenylderivaten (diese Berichte 28, 403) kaum ganz vermeiden lassen.

³⁾ Die Reactionsproducte aus normalen Diazoverbindungen wurden stets — auch wenn sie schon bekannt waren — vergleichshalber von mir dargestellt. Obiger Farbstoff ist auch von Noelting erhalten worden, welcher den Schmp. 225 — 226° angiebt (diese Berichte 20, 2994).

p-Nitrophenylazodiäthylanilin, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, entsteht aus *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (4 g in 60 ccm H_2O) und Diäthylanilin (2.8 g in 30 ccm verd. Salzsäure). Der nach 12stündigem Stehen abgesaugte Farbstoff schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol constant bei 151° ; aus letzterem Lösungsmittel erschien er in dunkel stahlblauen, diamantglänzenden Nadeln, aus Alkohol in rothbraunen, intensiv bronceglänzenden Blättchen. Leicht löslich (mit tiefrother Farbe) in Chloroform, schwer in Aether, Aceton, kaltem Alkohol und kaltem Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_4O_2$.

Procente: C 64.43, H 6.04.

Gef. » » 64.30, » 6.10.

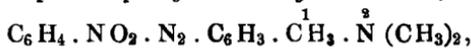
Derselbe Farbstoff wurde aus dem Isodiazohydrat erhalten, von welchem 5 g in eine Lösung von 4 g Diäthylanilin in 100 ccm. absoluten Alkohols eingetragen wurden. Die schon nach wenigen Minuten sich abscheidenden Krystalle wurden nach 12stündigem Stehen abgesaugt und erwiesen sich als identisch mit den zuvor beschriebenen. Insbesondere zeigte auch die gelbrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure die Eigenschaft, auf Zusatz von Wasser eine prächtig eosinrothe Farbe anzunehmen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_4O_2$.

Procente: N 18.80.

Gef. » » 18.88.

p-Nitrophenylazodimethyl-*o*-toluidin,



entsteht als hellrothe Fällung, wenn man *p*-Nitrilanilin (2 g) diazotirt und in eine verdünnt alkoholische Lösung von 2 g Dimethyltoluidin und 7 g Natriumacetat¹⁾ einträgt. Krystallisirt aus Alkohol in braunrothen, intensiv bronceglänzenden Blättchen vom Schmp. $121-122^\circ$. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Benzol und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_2$.

Procente: N 19.72.

Gef. » » 20.00.

Die bisherigen (übrigens wieder aufzunehmenden) Versuche, denselben oder event. einen isomeren Farbstoff aus *p*-Nitroisodiazobenzol zu erhalten, führten zu dem unerwarteten Resultat, dass aus diesem überhaupt kein krystallisirter Farbstoff zu isoliren ist, wenn man es der Einwirkung von Dimethyl-*o*-toluidin überlässt. 2.2 g des letzteren wurden in 80 ccm absoluten Alkohols gelöst und mit 3 g des Isodiazohydrats versetzt; die Lösung färbte sich nur braun und schied auch

¹⁾ Darunter ist stets krystallisirtes zu verstehen.

nach 24 Stunden nichts ab. Als Rückstand freiwilliger Verdunstung hinterblieb ein harzdurchsetztes, stark nach der Base riechendes Oel, aus welchem Krystalle nicht zu erhalten waren.

p-Nitrophenylazomonomethylanilin, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHCH_3$.

Ein Farbstoff von dieser Zusammensetzung ist aus normalem Diazosalz und Monomethylanilin bereits von Noelting und Binder¹⁾ dargestellt worden. Er bildet hell orangerothe (N. u. B. rothe) Blättchen oder Nadelchen vom Schmp. 133° (N. u. B. 134°).

Als ich *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat (2 g) auf eine Lösung von Methylanilin (1.3 g) in absolutem Alkohol (40 ccm) einwirken liess, erhielt ich einen sich alsbald in reichlicher Menge²⁾ freiwillig abscheidenden Farbstoff, welcher den gleichen Krystallhabitus (sowohl aus Alkohol wie aus Ligroin) und den gleichen Schmelzpunkt³⁾ zeigte wie derjenige Noelting's, indess von goldgelber Farbe war. Dass beide gleich zusammengesetzt sind, beweist folgende mit dem meinigen ausgeführte Stickstoffbestimmung:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_4O_2$.
 Procente: N 21.90.
 Gef. » » 22.06.

In der Vermuthung, dass die Farbendifferenz der Krystalle auf eine Beimengung zurückzuführen sei, wurden sowohl die orangen wie die gelben einer elfmaligen Krystallisation theils aus Alkohol, theils aus Ligroin unterworfen, ohne dass dadurch etwas Wesentliches geändert wurde. Man erhielt in beiden Fällen aus Alkohol nadel förmige, aus Ligroin blättchen förmige Krystalle — allein die aus normalem Diazosalz behielten ihre orange, die aus Isosalz ihre rein gelbe Nuance.

Wohl aber lässt sich die erstere mittels Salzsäure beseitigen: 1.5 g orangerother Farbstoff wurde in 15 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und die hell gelbrothe Flüssigkeit nach halbstündigem Stehen mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt; die von ausgeschiedenem Chlorhydrat abfiltrirte Lösung schied, in eiskaltes Ammoniak gegossen, rothe Flocken ab, welche nach dreimaliger Krystallisation eine rein goldgelbe Farbe zeigten.

Die Frage, ob die aus normaler und aus Isodiazoverbindung erhaltenen Reactionsproducte isomer oder identisch sind, möchte ich erst definitiv beantworten, wenn die (bald wieder aufzunehmende) Untersuchung weitere Anhaltspunkte⁴⁾ geliefert haben wird.

¹⁾ Diese Berichte 20, 3017.

²⁾ Nach 6 Stunden bei 0° 2.2 g.

³⁾ Der Schmelzpunkt blieb auch der gleiche (133°), als gelbe und orange Krystalle gemischt wurden.

⁴⁾ Insbesondere auch, wenn die goniometrisch-optische Untersuchung beendet ist, welche mein Colleague, Herr Prof. Grubenmann, freundlichst übernommen hat.

p-Nitrophenylazomonoäthylanilin, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_2H_5 \cdot NH C_2H_5$.

Aus einer wässrigen Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (4 g) und einer verdünnt alkoholischen, mit Natriumacetat (4 g) versetzten Lösung von Monoäthylanilin (2.3 g) scheidet sich ein rother Farbstoff ab, welcher durch Krystallisation aus kochendem Ligroin oder Alkohol die Form hell orangerother, sehr stark glänzender, häufig verfilzter Nadeln vom Schmp. 114—115° annimmt. Leicht in Aether, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol, etwas schwieriger in siedendem Ligroin löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_4O_2$.

Procente: C 62.22, H 5.28, N 20.74.

Gef. » » 61.96, » 6.41, » 21.2.

Trägt man *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat (5 g) in eine Lösung von Aethylanilin (3.6 g) in absolutem Alkohol (100 ccm) ein, so beginnt sehr bald eine Krystallausscheidung, welche nach 12 stündigem Stehen 4.3 g beträgt. Das bei 110—112° schmelzende Rohproduct bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol seidenglänzende Nadeln vom constanten Schmp. 114—115° — genau wie der obige Farbstoff, von welchem es sich indess wiederum durch seine rein gelbe Farbe unterscheidet¹⁾. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die oben angegebenen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_4O_2$.

Procente: N 20.74.

Gef. » » 20.77.

Die Identitätsfrage muss auch in diesem Fall vorläufig offen gelassen werden; ich halte die Verschiedenheit für unwahrscheinlich. Beide Farbstoffe (der Methyl- resp. Aethylreihe) entstehen auch aus *p*-Nitrodiazobenzolmethylester, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot OCH_3$, wenn man denselben in absolut-alkoholischer Lösung bei niederer Temperatur der Einwirkung von Methyl- resp. Aethylanilin überlässt. Die Löslichkeits- und Schmelzpunktsverhältnisse (133° resp. 114—115°) lassen an der Identität mit den eben beschriebenen Farbstoffen keinen Zweifel.

p-Nitrophenylazophenol, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$

ist zuerst von Meldola²⁾, dann von Noeltig³⁾ erhalten worden. Ersterer giebt den Schmp. zu 183—184°, letzterer zu 211° an. Ich fand — nach Meldola's Vorschrift arbeitend — 212—213°, also Noeltig's Angabe fast genau bestätigt. Meldola's Methode (er

¹⁾ Eine zweite, freilich auch nur äusserst geringfügige Differenz besteht darin, dass die citronengelbe Farbe, welche den Lösungen beider Farbstoffe in concentrirter Schwefelsäure eigen ist, beim orangen durch Wasserzusatz in ein etwas intensiveres Hellrosa umschlägt als beim gelben.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 47, 658.

³⁾ Diese Berichte 20, 2997.

arbeitete mit einer alkalischen Phenollösung¹⁾⁾ ist weniger empfehlenswerth als folgende:

0.5 g *p*-Nitrodiazobenzolnitrat, gelöst in 30 g Wasser, werden unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0.22 g Phenol in wenig Alkohol versetzt. Der nach einigem Stehen in glänzenden Blättchen abgeschiedene Farbstoff — ungereinigt sich bei 209° verflüssigend — besitzt, aus Alkohol umkrystallisirt, den constanten Schmp. 212—213°.

Der Farbstoff zeigt (z. B. wenn er aus Toluol herauskommt) je nach den Krystallisationsbedingungen verschiedene Formen; entweder erscheint er in bordeaux-rothbraunen, diamantglänzenden Prismen mit stahlblauem Reflex oder (anscheinend besonders bei schneller Abkühlung) in goldgelben Blättchen. Charakteristisch ist das in kaltem Wasser schwer lösliche Natriumsalz, welches in langen, bronceglänzenden, braunen Nadeln krystallisirt.

Ein mit dem beschriebenen identischer Farbstoff entsteht aus *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat, von welchem 3 g mit 1.8 g Phenol in absolut-alkoholischer Lösung zusammengebracht wurden. Der nach fünfständigem Stehen durch Wasser gefällte Krystallbrei — roh bei 205° schmelzend — zeigte alle oben angegebenen Eigenschaften, nachdem er aus Alkohol umkrystallisirt war.

Mit Rücksicht auf die unten beim α -Naphthol mitgetheilten Resultate wurde der Versuch unter Anwendung von Benzol²⁾⁾ (statt Alkohol) wiederholt, ohne dass ein andrer Farbstoff als der beschriebene aufzufinden war.



scheidet sich beim Vermischen einer wässrigen Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (1 g) mit einer alkoholischen von *o*-Kresol (0.5 g) nach einigen Minuten ab. Der nach halbstündigem Stehen abgesaugte Krystallbrei bedarf kaum weiterer Reinigung.

Der Farbstoff krystallisirt aus erkaltendem Alkohol oder Toluol in schweren gelbbraunen Warzen vom Schmp. 200—201°, welche sich in den meisten Solventien (Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, Ligroin) in der Kälte nicht allzu leicht lösen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_3$.

Procente: N 16.34.

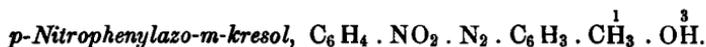
Gef. » » 16.08.

¹⁾⁾ Ich habe es auch in andern Fällen zweckmässiger gefunden, das neutrale Diazosalz mit einer alkoholischen (nicht alkalischen) Phenollösung zu vermischen. Vermischt man eine saure *p*-Nitrodiazosalzlösung mit Phenol, so tritt zunächst gar keine Fällung und nur schwache Färbung ein; nach Zusatz von Natriumacetat scheidet sich aber sofort der Farbstoff ab. Derselbe sintert übrigens einige Grade vor dem Schmelzpunkt.

²⁾⁾ Darunter ist (auch im Folgenden) stets natriumtrocknes zu verstehen.

Derselbe Farbstoff bildet sich aus *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat. Letzteres (2 g) wurde in eine Lösung von *o*-Kresol (1.3 g) in 100 ccm Benzol¹⁾ eingetragen. Nach vierstündiger Digestion wurde das Lösungsmittel verdunstet und der etwas harzige Rückstand vermittels des Natriumsalzes gereinigt. Das resultirende Product zeigte alle oben angegebenen Eigenschaften.

Man erhält den nämlichen Körper auch — und zwar weniger durch Harz verunreinigt — wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet.



Eine aus 2 g *p*-Nitranilin in üblicher Weise hergestellte (saure) Diazolösung wurde in eine verdünnt alkoholische von 1.6 g *m*-Kresol und 7 g Natriumacetat eingetragen. Der sofort ausfallende, braune Niederschlag wird nach halbstündigem Stehen abgesaugt und aus Spirit umkrystallisirt.

Aus erkaltendem Toluol erscheint er in violettbraunen, bronceglänzenden Nadelchen, welche bei etwa 160° sintern und bei 162.5 bis 163.5° schmelzen, aus wässrigem Alkohol (85–90%igem) aber in ziegel-orangerothern, langen, häufig verfilzten Nadeln²⁾. In Aether, Alkohol, Chloroform ist er leicht, in kaltem Benzol und besonders Ligroin schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_3$.

Procente: N 16.34.

Gef. » » 16.24.

Das Natriumsalz — dunkelbraune, seideglänzende, verfilzte Nadeln — ist (mit tiefrother Farbe) in kaltem Wasser schwer und in Laugen fast garnicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Farbstoff mit orangerother Farbe auf.

Dasselbe Product geht aus der Behandlung des *p*-Nitroisodiazobenzolhydrats (3 g) mit *m*-Kresol (2 g) hervor, wobei es wiederum gleichgültig ist, ob absoluter Alkohol oder Benzol als Lösungsmittel verwendet wird. Die innegehaltene Temperatur war zufällig sehr niedrig (– 8°).

¹⁾ Besser ist die später befolgte Vorschrift: 2.6 g Kresol in 50 ccm Benzol und 4 g Isohydrat. Die nach 12 Stunden abgesaugten Krystalle werden aus Toluol umkrystallisirt. Die Mutterlauge liefert noch mehr derselben Substanz.

²⁾ Wenn die aus Toluol erhaltene, constant bei 162.5–163.5° schmelzende Substanz aus Alkohol umkrystallisirt wurde, sank der Schmp. ein wenig (etwa 1–1/2°). Es ist also möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass hier zwei leicht in einander überführbare Isomere vorliegen. Ich behalte mir vor, diese Verhältnisse noch einmal genau zu studiren. Bei der angegebenen Schmelzpunktsbeobachtung wurde die Substanz auf das bis etwa 158° vorgeheizte Bad getaucht.

Isomere p-Nitrophenylazo- α -naphthole, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

Bei der Einwirkung von α -Naphtol sowohl auf normales wie auf Iso-*p*-nitrodiazobenzol entsteht ein Gemisch zweier gleich zusammengesetzter, in ihren Eigenschaften sehr von einander verschiedener Farbstoffe, deren Isomerieverhältniss sicherlich ein anderes ist als dasjenige der Hewitt'schen¹⁾ Chlorbenzolazophenole. Ich bezeichne den höher schmelzenden Farbstoff (277--279°) vorläufig als α , den anderen (235°) als β .

Eine wässrige Lösung von 0.75 g krystallisiertem *p*-Nitrodiazobenzolnitrat scheidet, in eine alkoholische Lösung von 0.5 g α -Naphtol gegossen, ein ziegelrothes Pulver aus, welches bei 275--277° schmilzt und im Wesentlichen aus dem α -Körper besteht, welchem nur sehr geringe Mengen des β -Isomeren beigemischt sind — so geringe Mengen, dass sie bei zu kleinem Versuchsmaassstab leicht übersehen werden können. Um sie zu entfernen, wurden 10 g des Rohproducts zwei Mal mit je 140 g Amylalkohol ausgekocht; dabei bleibt der α -Farbstoff in reinem Zustand zurück, während der isomere vollständig in Lösung geht, um beim Erkalten zum weitaus grössten Theil (0.8 g) wieder auszukrystallisiren. Ebensogut kann Xylol zur Trennung benutzt werden, dessen Lösungsvermögen gegenüber den beiden Farbstoffen etwa das gleiche ist wie das des Amylalkohols.

Wendet man statt des neutralen (krystallisirten) Diazonitrats eine in üblicher Weise mit Natriumnitrit hergestellte, saure Chloridlösung an, so sinkt der Gehalt an β -Farbstoff beträchtlich herab. In einem Fall wurden aus 35 g Rohproduct nur 0.7 g des niederschmelzenden Körpers durch Extraction mit siedendem Amylalkohol erhalten, in einer andern Operation aus der gleichen Menge überhaupt keine wägbarbare Quantität.

α -*p*-Nitrophenylazo- α -Naphtol krystallisirt in dunkel braunrothen, diamantglänzenden Nadelchen, welche im reflectirten Licht intensiv stahlblauen Schimmer zeigen, der namentlich unter dem Druck des Spatels deutlich hervortritt. Sie schmelzen bei 277--279° (wegen Schwärzung schwierig erkennbar) und zersetzen sich unter Gasentwicklung bei etwa 290°. In den üblichen Solventien (Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton etc.) sind sie selbst bei Kochhitze nur sehr wenig löslich, viel leichter in siedendem Nitrobenzol, welches die gelöste Substanz beim Erkalten grossentheils wieder abscheidet und als Krystallisationsmittel allein in Frage kam²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2975. Nachträglich: Soeben erhalte ich von Hrn. Hewitt die briefliche Mittheilung, dass die vermeintliche Isomerie seiner Azofarbstoffe von der Anwesenheit resp. Abwesenheit von Wasser in den Krystallen herrührt. Dasselbe wurde früher von ihm übersehen.

²⁾ Um Zersetzung zu vermeiden, krystallisire man nicht zu grosse Mengen auf ein Mal um.

50 ccm kochender Amylalkohol entzogen einem halben Gramm des Farbstoffs bei 10 Minuten langer Einwirkung nur 0.02 g. Conc. Schwefelsäure löst mit rothstichig-violetter Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}N_3O_3$.

Procente: C 65.53, H 3.75, N 14.33.

Gef. » » 65.34—65.45, » 4.04—3.80, » 14.44—14.45.

Das Natriumsalz bildet grünbraune, bronceglänzende Nadeln, welche aus einer heissen Lösung des Farbstoffs in verdünnter (4procentiger) Natronlauge auskrystallisiren; es löst sich mit tiefvioletter Farbe in (alkalihaltigem) Wasser; durch reines Wasser wird es dissociirt: suspendirt man es in letzterem, so färbt sich dieses nur hellbraun, wird aber beim Erwärmen intensiv violet unter gleichzeitiger Abscheidung des rothen Farbstoffs. Beim Erkalten entfärbt sich die Lösung, um auf Zusatz eines Tropfens Lauge die frühere Farbe wieder anzunehmen.

β -*p*-Nitrophenylazo- α -naphtol, welches zweckmässiger aus der Isodiazoverbindung als aus der normalen dargestellt wird (s. unten), bildet lange, ziegelrothe, verfilzte Nadeln, welche im reflectirten Licht — besonders unter dem Druck des Spatels — grünen Metallglanz zeigen. Sie schmelzen bei 234—235°, zersetzen sich aber erst bei etwa 255—260° unter Gasentwicklung.

In Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig sind sie selbst bei Kochhitze nur wenig löslich, etwas mehr in siedendem Toluol und noch reichlicher in siedendem Amylalkohol oder Xylol, welche sich sowohl zum Umkrystallisiren wie zur Trennung vom Isomeren eignen. Während 50 ccm siedender Amylalkohol innerhalb 10 Minuten aus 0.5 g α -Farbstoff nur 0.02 g lösten, wurde unter denselben Bedingungen die Gesamtmenge des β -Farbstoffs (0.5 g) aufgenommen, um sich beim Erkalten fast vollständig (0.45 g) wieder abzuscheiden. Annähernd gleiche Löslichkeitszahlen ergab kochendes Xylol. Conc. Schwefelsäure löst mit bordeauxrother Farbe.

Analysen: Ber. für $C_{16}H_{11}N_3O_3$.

Procente: C 65.53, H 3.75, N 14.33

Gef. » » 65.22, » 3.91, » 14.34—14.60.

Das Natriumsalz krystallisirt beim Erkalten der Lösung des Farbstoffs in heisser (vierprocentiger) Lauge in Form grünschwärzer, verfilzter Nadelchen, welche reinem Wasser in der Kälte nur eine sehr schwache, in der Hitze aber (unter gleichzeitiger Farbstoffabscheidung) eine intensiv rothviolette¹⁾ Färbung ertheilen; dieselbe verschwindet beim Abkühlen, um auf Zusatz von Natronlauge wieder zurückzukehren. Das Salz wird also in ähnlicher Weise durch Wasser zerlegt wie das Isomere.

¹⁾ Beim α -Körper ist die Nuance etwas weniger rothstichig.

Während bei der Einwirkung von α -Naphtol auf normales Nitrodiazobenzolsalz ein Gemenge der isomeren Farbstoffe gebildet wird, in welchem (unter den verschiedenen, bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen) der höher schmelzende (α) stets weitaus überwiegend ist, führt das Iso-*p*-nitrodiazobenzolhydrat zu einem Gemisch, in welchem je nach der Wahl des Lösungsmittels entweder der α - oder der β -Körper vorherrscht. Alkohol begünstigt die Entstehung des ersteren, Benzol die des letzteren:

1. 7.2 g α -Naphtol wurden in 120 ccm Benzol gelöst und mit 8 g Isodiazohydrat versetzt. Die nach 12stündigem Stehen abgesaugten, dunkelziegelrothen Nadelchen bestanden aus etwa 90 pCt. β - und 10 pCt. α -Farbstoff, welche mittels Amylalkohol von einander getrennt wurden.

2. 4 g Isohydrat, auf 3.6 g α -Naphtol und 100 ccm käuflichen absoluten Alkohol¹⁾ wirkend, führten (nach 12stündigem Stehen) zu einem Gemenge von etwa 93 pCt. α - und 7 pCt. β -Farbstoff.

3. Bei einer Wiederholung des Versuchs unter Anwendung über Natrium destillirten Alkohols verschob sich das Verhältniss etwas zu Gunsten des β -Körpers, von welchem ca. 17 pCt. aus dem Rohproduct isolirt wurden.

4. Noch günstiger für die Bildung des β -Farbstoffs verlief ein Versuch, bei welchem auf 4 g Isodiazohydrat 3.6 g Naphtol, 100 ccm Sprit von 85 pCt. und 2 g Natriumacetat in Anwendung kamen. Die nach 12 Stunden abgesaugten, ziegelrothen Nadeln enthielten etwa 22 pCt. β -Körper.²⁾

Versuche einer Ueberführung des einen Farbstoffs in den andern sind bisher resultatlos verlaufen. So wurde z. B. jeder von ihnen aus seiner Lösung in conc. Schwefelsäure unverändert abgeschieden, als man nach einstündigem Stehen mit Eiswasser vermischte. Das Gleiche war der Fall, als man sie in Alkali löste und durch Säure wieder abschied. Dadurch unterscheiden sich diese Isomeren von denjenigen Hewitt's³⁾, deren gegenseitige Umwandlung sehr leicht

¹⁾ Ein einziges Mal erhielt ich auch mit diesem weitaus überwiegend β -Farbstoff; trotz oftmaliger Wiederholung liess sich dieses Resultat nicht wieder erreichen: es entstand immer vorwiegend α -Körper.

²⁾ Parallelversuch: 4 g Nitrodiazobenzolnitrat, 2.7 g Naphtol, 2.6 g Natriumacetat und 150 ccm Sprit (85 pCt.) schieden nach halbstündiger Einwirkung 6 g Farbstoffkrystalle ab, welchen durch Amylalkohol 0.6 g, also 10 pCt., β -Körper entzogen wurden.

Normales Diazonitrat wurde auch in feinpulvrigen Zustand mit einer benzolischen Lösung von α -Naphtol unter Zusatz krystallisirten Natriumacetats in Reaction gebracht, ohne dass sich etwas andres als α -Farbstoff hätte nachweisen lassen.

³⁾ Vergl. indess die frühere Fussnote.

erfolgt. Ein weiterer Unterschied besteht in der Wirkungsweise acetylirender Agentien, welche bei Hewitt's Substanzen zu identischen Producten, hier aber zu

Isomeren *p*-Nitrophenylazo- α -naphtholacetaten, $C_6H_4 \begin{matrix} < NO_2 \\ N_2 \end{matrix} \cdot C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5O$ führen, aus welchen durch Verseifung wieder die beiden ursprünglichen Naphtolfarbstoffe zurückerhalten werden.

α - Acetat:

3 g des hochschmelzenden wurden 4 Stunden mit einem Gemisch gleicher Theile Essigsäureanhydrid- und Chlorid am Rückflusskühler erhitzt, wobei sie allmählich mit dunkel-rothbrauner Farbe in Lösung gehen. Die Solventien, durch Eindampfen mit Alkohol auf dem Wasserbad entfernt, hinterlassen einen Krystallrückstand, welcher aus erkaltendem acetanhydridhaltigem¹⁾ Eisessig (oder Toluol) in zolllangen, rubinrothen, bei 165—166° schmelzenden Nadeln von intensivem Diamantglanz und stablblauem Oberflächenschimmer anschießt. Sie sind dem Formazylmethylketon zum Verwechseln ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_3O_4$.

Procente: C 64.48, H 3.91, N 12.54.

Gef. » » 64.54, » 4.16, » 12.20.

Zum Zweck der Verseifung wurden 0.5 g unter Zusatz von Essigsäureanhydrid bei 30° in 40 ccm Aceton gelöst und tropfenweis einer Mischung von 50 ccm 8procentiger Natronlauge und 50 ccm Alkohol unter Eiskühlung hinzugefügt; die anfangs grüne, nach wenigen Minuten tiefviolette, fast klare Lösung schied auf Schwefelsäurezusatz den ursprünglichen Farbstoff (0.3 g) in rothen Flocken ab, welche unmittelbar bei 277°, aus Nitrobenzol umkrystallisirt bei 277—279° constant schmolzen.

β - Acetat:

wurde in gleicher Weise wie das eben beschriebene aus 1.5 g Farbstoff vom Schmp. 235° und 10 g einer Mischung gleicher Theile Essigsäureanhydrid- und Chlorid bereitet. Es krystallisirt aus (acetanhydridhaltigem) Eisessig in seideglänzenden, ziegelrothen, aus Toluol in etwas helleren Nadelchen vom Schmp. 179.5°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_3O_4$.

Procente: C 64.48, H 3.91, N 12.54.

Gef. » » 64.42, » 4.17, » 12.27.

Die Verseifung erfolgte unter Anwendung von 0.5 g in gleicher Weise wie beim Isomeren. Hier aber schied sich beim Eintröpfeln in die alkoholische Lauge ein hellgrüner Niederschlag²⁾ ab und auch

¹⁾ Dieser Zusatz soll partielle Entacetylirung verhindern.

²⁾ Vermuthlich Acetat, welchem etwas Natriumsalz des Farbstoffs beige-mischt ist.

die Flüssigkeit färbt sich anfangs schwach grün, um erst nach etwa 10 Min. einen violetten Ton anzunehmen. Die alsdann abgesaugte Fällung wird mit Wasser gewaschen, wobei sie roth wird, auf Thon getrocknet (0.3 g) und aus Toluol unter Essigsäureanhydridzusatz umkrystallisirt. Sie erweist sich als unverändertes Acetat.

Das Filtrat scheidet auf Zusatz von Schwefelsäure rothe Flocken ab (0.06 g), welche constant bei 234—235° schmelzen und auch im Uebrigen die Eigenschaften des β -Naphtholfarbstoffs zeigen.

Das β -Acetat wird also wesentlich schwieriger verseift als das Isomere.

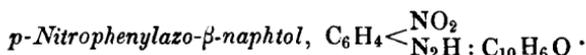
Isomere *p*-Nitrophenylazo- α -naphthole aus *p*-Nitrodiazobenzolester.

Die Frage nach der Natur des in der Ueberschrift bezeichneten Esters $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot OCH_3$ legte es nahe, zu untersuchen, ob auch er mit α -Naphthol beide Farbstoffe und event. in welchem Mengenverhältniss zu liefern vermag.

1.5 g Ester, gelöst in 20 ccm Benzol, erzeugten mit 1.2 g Naphthol (im Verlauf einer halben Stunde) ausschliesslich den β -Farbstoff, welcher ohne weitere Reinigung bei 235° constant schmolz und sich vollständig in Amylalkohol auflöste.

Als dagegen bei der Wiederholung des Versuchs die 20 ccm Benzol durch 100 ccm abs. Alkohol ersetzt wurden, ergab sich ein Gemenge etwa gleicher Theile beider Isomeren. Uebrigens erfolgt die Kupplung in letzterem Fall erheblich langsamer¹⁾.

Der Ester verhält sich als dem Isodiazokörper ähnlicher wie dem normalen²⁾.



Wie erwartet wurde, haben sich die beim α -Naphthol beobachteten Isomerieverhältnisse beim β -Naphthol nicht auffinden lassen. Der bekannte, aus normalem *p*-Nitrodiazosalz erhaltliche Farbstoff vom Schmp. 249—250° entsteht — und zwar allein — auch aus Isonitrodiazobenzolhydrat, wenn man Benzol als Lösungsmittel verwendet.

Die oben geschilderten Isomerieerscheinungen, welche die beiden *p*-Nitrodiazobenzole bei der Farbstoffbildung gegenüber α -Naphthol er-

¹⁾ In Benzollösung trat momentan Röthung und nach 2 Min. Krystallabscheidung ein; nach $\frac{1}{2}$ Stunde war die Lösung breiartig erstarrt. Die alkoholische Lösung zeigte dagegen erst nach etwa 15 Min. schwache Rothfärbung und nach $\frac{3}{4}$ Stunden begann Krystallabscheidung. Das Reactionsproduct wurde erst nach 15 Stunden abgesaugt.

²⁾ Darauf ist indess nicht viel Werth zu legen, weil die Bedingungen beim Ester viel mehr denen beim Isodiazohydrat entsprechen (Ausschluss von Säure).

kennen lassen, haben sich in gleicher Weise gezeigt, als man ihre Homologen zur Reaction brachte. Es entstanden

Isomere p-Nitro-o-tolylazo- α -naphthole, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{6}{N_2} \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

für deren Darstellung die beim Nitrodiazobenzol gemachten Erfahrungen in folgender Weise verwerthet wurden:

α -*p*-Nitro-*o*-tolylazo- α -naphthol, dargestellt aus *p*-Nitrotoluidin (Schmp. 127°) (3 g), indem dasselbe in wässrig-salzsaurer Lösung diazotirt und mit einer alkoholischen Lösung von α -Naphthol (2.9 g) vermischt wurde. Das sofort ausfallende ziegelrothe Pulver wird nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. In den üblichen Solventien — Amylalkohol und Xylol nicht ausgenommen — selbst bei Kochhitze sehr schwer löslich, wird es am besten aus kochendem Nitrobenzol umkrystallisirt.

Der Farbstoff bildet prachtvoll violettbraune, stark glänzende Nadeln mit intensiv stahlblauem metallischen Reflex, deren Schmelzpunkt wegen frühzeitigen Dunkeln nicht scharf feststellbar ist; dagegen ist die Zersetzung, welche unter Aufschäumen bei 247° (bei langsamem Erhitzen 245°) eintritt, gut zu beobachten. Concentrirte Schwefelsäure nimmt mit violetter, heisse verdünnte Natronlauge mit ganz ähnlicher Farbe auf; letztere Lösung setzt beim Erkalten so reichliche Substanzmengen ab, dass sie sich dabei nahezu entfärbt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O_3$.

Procente: C 66.45, H 4.23, N 13.68.

Gef. » » 66.63, » 4.39, » 13.87.

Nach den beim Homologen (s. oben) gemachten Erfahrungen ist es möglich, dass der α -Farbstoff von geringen Mengen des gleich zu beschreibenden Isomeren begleitet ist; doch war der Letztere ¹⁾ — vielleicht wegen zu kleinen Versuchsmaasses — nicht nachweisbar.

β -*p*-Nitro-*o*-tolylazo- α -naphthol wurde erhalten, als *p*-Nitroisodiazotoluolhydrat (3.5 g) mit einer Lösung von α -Naphthol (2.8 g) in Benzol (40 ccm) in Reaction gebracht wurde. Das nach 12stündigem Stehen abgesaugte Krystallpulver wurde aus kochendem Xylol umkrystallisirt.

Der Farbstoff bildet dunkelziegelrothe, verfilzte, seideglänzende Nadeln, welche bei etwa 245° schmelzen ²⁾, sich aber bei 260° noch nicht zersetzen. Auf Thon zerdrückt, zeigen sie im reflectirten Licht intensiv grünen Metallglanz (das Isomere dagegen stahlblauen).

¹⁾ Wahrscheinlich entsteht mehr davon, wenn man neutrales (krystallisirtes) Diazosalz anwendet oder Natriumacetat hinzufügt, s. oben.

²⁾ »etwa«, weil der Schmelzpunkt wegen Bräunung schwierig zu erkennen ist.

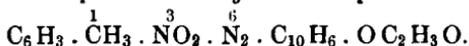
Sie sind sehr schwer löslich in den üblichen Solventien (selbst bei Siedetemperatur), ziemlich leicht in kochendem Amylalkohol und besonders Xylol löslich, ebenso in heissem Nitrobenzol. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit eigenthümlich grünlich-braunrother, warme verdünnte Natronlauge mit violetter Farbe auf, deren Nuance rothstichiger ist wie beim Isomeren.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O_3$.

Procente: C 66.45, H 4.23, N 13.68.

Gef. » » 66.32, » 3.87¹⁾, » 13.94, 13.67.

Isomere p-Nitro-o-tolylazo- α -naphtholacetate,



α -Acetat:

1.5 g α -Farbstoff wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid und ebensoviel Chlorid etwa vier Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt, wobei derselbe allmählich mit dunkel-rothbrauner Farbe in Lösung geht. Die erkaltete, mit Krystallen des Acetats durchsetzte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad unter Alkoholzusatz von den Solventien befreit.

Die Substanz krystallisirt aus erkaltendem (anhydridhaltigem) Eisessig in braunen mattglänzenden Nadeln vom Schmp. 163°, welche leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether sind.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}N_3O_4$.

Procente: N 12.03.

Gef. » » 12.18.

β -Acetat:

ebenso hergestellt wie das Vorige. Das Acetylchlorid wurde erst hinzugefügt, nachdem die Substanz im siedenden Anhydrid gelöst war. Dunkel-ziegelrothe, glänzende Nadeln vom Schmp. 172—173° von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie das α -Isomere.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}N_3O_4$.

Procente: C 65.33, H 4.29, N 12.03,

Gef. » » 65.22, » 4.45, » 12.07, 12.22.

Die naheliegenden Erwägungen über die Ursachen dieser Isomerieerscheinungen verschiebe ich auf später. Stereoisomerie erscheint mir nicht wahrscheinlich.

Den Herren Dr. Meimberg und Böcking danke ich herzlich für ihre vortreffliche Hülfe.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. des eidgen. Polytechnicums.

¹⁾ Das geringe Manco erklärt sich dadurch, dass nachweislich eine Spur Wasser verloren ging.